

HYDROPHOBIC STARCH DERIVATIVES

Patent number: JP2002534566 (T)

Publication date: 2002-10-15

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: A23L1/0522; A23L1/22; B01F17/52; B01J13/00;
C08B31/00; C08B31/02; C08B31/04; C08B31/08;
C08B31/12; C08B35/00; C08B35/02; C08B35/04;
C09J103/14; A23L1/0522; A23L1/22; B01F17/52;
B01J13/00; C08B31/00; C08B35/00; C09J103/00; (IPC1-
7): A23L1/0522; A23L1/22; B01F17/52; C08B31/00;
C08B31/02; C08B31/04; C08B31/08; C08B31/12;
C08B35/02; C08B35/04

- european: B01J13/00D; C08B35/00; C09J103/14

Application number: JP20000593642T 20000113

Priority number(s): EP19990200111 19990115; WO2000NL00018 20000113

Also published as:



WO0042076 (A1)
US2005277768 (A1)
US7157573 (B2)
ID29429 (A)
ES2208268 (T3)

more >>

Abstract not available for JP 2002534566 (T)

Abstract of correspondent: **WO 0042076 (A1)**

The invention relates to a process for preparing a hydrophobic starch, comprising etherification, esterification or amidation of a root or tuber starch comprising at least 95 wt.% of amylopectin, based on dry substance of the starch, or a derivative thereof, with a substituent comprising an alkyl chain having from 4-24 carbon atoms. The invention further relates to a hydrophobic starch obtainable by said process.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-534566
(P2002-534566A)

(43) 公表日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード (参考)
C 0 8 B 31/00		C 0 8 B 31/00	4 B 0 2 5
A 2 3 L 1/0522		A 2 3 L 1/22	D 4 B 0 4 7
1/22		B 0 1 F 17/52	4 C 0 9 0
B 0 1 F 17/52		C 0 8 B 31/02	4 D 0 7 7
C 0 8 B 31/02		31/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-593642(P2000-593642)
(86) (22) 出願日 平成12年1月13日 (2000. 1. 13)
(85) 翻訳文提出日 平成13年7月6日 (2001. 7. 6)
(86) 国際出願番号 PCT/NL 0 0 / 0 0 0 1 8
(87) 国際公開番号 WO 0 0 / 4 2 0 7 6
(87) 国際公開日 平成12年7月20日 (2000. 7. 20)
(31) 優先権主張番号 9 9 2 0 0 1 1 1 . 5
(32) 優先日 平成11年1月15日 (1999. 1. 15)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 コーオペラティーベ、ベルコーブ-アン、
プロドクティーベレニギング、バン、ア
ルダベルメール、アン、デリバーテン、ア
ベベ、ベー、アー。
COOPERATIEVE VERKOO
P-EN PRODUCTIEVEREN
IGING VAN AARDAPPEL
MEEL EN DERIVATEN A
VEBE B. A.
オランダ国 9641 ジェイエイ、バーンダ
ム、ベネデン、オステルディープ、27
(74) 代理人 弁理士 吉武 賢次 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性デンプン誘導体

(57) 【要約】

本発明は、デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも95wt %のアミロペクチンを含有した根または塊茎デンプンまたはその誘導体の、4~24の炭素原子のアルキル鎖を有する置換基での、エーテル化、エステル化またはアミド化からなる、疎水性デンプンの製造方法に関する。本発明はその方法により得られる疎水性デンプンにも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも95wt%のアミロペクチンを含有した根または塊茎デンプンまたはその誘導体の、炭素原子4～24のアルキル鎖を有している疎水性試薬でのエーテル化、エステル化またはアミド化からなる、疎水性デンプンの製造方法。

【請求項2】

デンプンが、デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも98wt%のアミロペクチンを含有している、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

デンプンがアミロペクチンポテトデンプンまたはアミロペクチンタピオカデンプンである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

デンプンの誘導体が、ヒドロキシアルキル化、カルボキシメチル化、カチオン化、部分的分解、酸化またはそれらの組合せにより得られる、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

ハライド、ハロヒドリン、エポキシド、グリシジル、カルボン酸または四級アンモニウム基を有する疎水性試薬を用いたエーテル化からなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

無水物基を有する疎水性試薬を用いたエステル化からなる、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

アミン基を有する疎水性試薬を用いたカルボキシメチル化デンプンのアミド化からなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

エーテル化、エステル化またはアミド化が界面活性剤の存在下で行われる、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載された方法で得られる疎水性デンプン。

【請求項 10】

水中に分散された、請求項 9 に記載された疎水性デンプンからなる、可逆性ゲル。

【請求項 11】

レオロジー調節剤としての、請求項 9 に記載された疎水性デンプンの使用。

【請求項 12】

レオロジー調節剤が、食品、テクスタイルまたは製紙産業、パーソナルケア製品、バイオプラスチック、水性塗料、接着剤またはインクに用いられる、請求項 11 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、疎水性のデンプンの誘導体を製造するためのプロセス、およびそのプロセスで得られる誘導体に関する。

【0002】

疎水性修飾バイオポリマー、例えば多糖類は、特にテクスタイルおよび製紙産業、パーソナルケア製品、バイオプラスチック、水性塗料、接着剤およびインクで、用途を有している。水に溶解または分散されたとき、これらの化合物は好ましい泡立ち性および界面活性を有している。更に、このような化合物は、その化合物を含有した水溶液または分散液の粘稠性向上をもたらす。

【0003】

このような溶液または分散液の高疎水分による粘度上昇は、疎水基または分子の存在による個別的な多糖分子の分子間会合のせいで、ポリマーネットワークを形成するためであろうと考えられる。この会合の証拠は溶液のレオロジーで観察された。12往復・sec以内の比較的低い剪断速度のとき、溶液は高い方の粘度でわずかな擬塑性、低い方の粘度でほぼニュートン挙動性を示す。しかしながら、200往復・secの剪断速度のとき、粘度は非常に低い値へ下がる。この非直線的剪断希薄挙動は、疎水基または分子の存在による分子間橋の形成と合致する。荷電基の導入は、粘度上昇向けに常用されてきたが、塩の存在への感受性のようにより、いくつかの欠点を有している。例えば、疎水基または分子を含まない四級窒素置換基によるカチオン性置換の増加は、一定の高剪断下で溶液粘度の減少を生じる。分子間のカチオン反発力増加は疎水分の架橋形成を妨げて、溶液中でポリマーネットワークの崩壊をもたらす、と考えられている。

【0004】

主鎖がセルロースポリマーである、疎水性修飾ポリマーは、会合挙動を有することが示された。しかしながら、会合挙動は、主鎖がデンプンで形成されたときに観察されなかった。Jarnstrom et al., Nordic Pulp and Paper, Research journal, no. 3/1995, pp. 183-189は5種の異なる修飾デンプンを記載しており、その中では3種がオクテニル置換コハク酸無水物との反応により疎水的に修飾されてい

た。これら3種の疎水性デンプンの比較的濃縮された溶液では、会合挙動が生じないことを、彼らは観察した。

【0005】

本発明は、会合挙動を示す疎水性デンプンを提供することを目的とする。本発明の目的は、更に、可逆性ゲルに形成される疎水性デンプンを提供することである。本発明の別な目的は、優れたレオロジー調節性、例えば水に溶解または分散されたときに高粘度を有する疎水性デンプンを提供することである。

【0006】

上記の目的は、疎水性デンプンのベースとして特別なタイプのデンプンを用いることにより達成されることがわかった。よって、本発明は、デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも95wt%のアミロペクチンを含有した根または塊茎デンプンまたはその誘導体の、4～24の炭素原子のアルキル鎖を有する置換基でのエーテル化、エステル化またはアミド化からなる、疎水性デンプンの製造方法に関する。

【0007】

本発明によるプロセスは、高度に便利な手法で目的の疎水性デンプンをもたらす。上記プロセスにより得られる疎水性デンプンは、会合挙動を示すことがわかった。この会合挙動は溶液中で疎水性デンプンの粘度上昇をもたらし、ゲルの形成さえ生じることがある。荷電基の導入による粘度上昇とは反対に、疎水性相互作用に起因する粘度上昇は塩の存在下でやや高まる。更に、疎水性修飾デンプンは非修飾デンプンと比較して高い界面活性を有している。

【0008】

理論に拘束されることなく、水溶液中における本疎水性修飾デンプンの会合挙動は、デンプン分子へ結合された疎水性アルキル基の相互作用を介して生じている、と考えられる。疎水基はしばしばミセルまたはベシクルのような凝集物へと集合しやすい。この集合物形成の原動力は、デンプン周囲での水構造の崩壊を最少に抑えうる疎水基の傾向に起因している、と考えられる。疎水性アルキル基間の会合は、ある最少鎖長を有するアルキル基間で生じることもある。アルキル鎖が短すぎると、ポリマー分子へ結合された鎖は相互作用しうるほど十分には、互

いに近づけない。更に、アルキル基の置換度は、顕著な相互作用を生じる上で、ある臨界限度を越えねばならない。

【0009】

上記プロセスで得られる生成物は優れた性質を有しており、それを極めて適切なレオロジー調節剤にしている。例えば、200mPa.sの粘度を有した本発明による疎水性デンプンの溶液が、約200mPa.sの粘度を有する天然デンプンまたはデンプン誘導体の溶液へ加えられたときに、粘度でかなりの増加が生じることが観察された。しかも、本疎水性デンプンは乳化剤として用いることが高度に適しており、それ自体がエマルジョンで安定化効果を有している。加えて、生成物は可逆性ゲルに処方してもよい。更に、疎水性デンプンは低エネルギー表面上で良い展延性を呈する。結果的に、疎水性デンプンはこれらの低エネルギー表面上で非常に良い接着性を有する。

【0010】

上記のように、本発明によるプロセスでは、デンプンが用いられるが、そのデンプンは非常に高いアミロペクチン分を有している。ほとんどのデンプンタイプは、2つのタイプのグルコースポリマーが存在した顆粒からなる。これらはアミロース（乾燥物質で15～35wt%）およびアミロペクチン（乾燥物質で65～85wt%）である。アミロースは、デンプンタイプに応じて、1000～5000の平均重合度を有する未分岐またはやや分岐した分子からなる。アミロペクチンは、1,000,000以上の平均重合度を有する、非常に大きく高度に分岐した分子からなる。市販されているほとんどの重要なデンプンタイプ（メイズデンプン、ポテトデンプン、小麦デンプンおよびタピオカデンプン）は15～30wt%アミロースを含有している。

【0011】

大麦、メイズ、アワ、小麦、ミロ、コメおよびソルガム(sorghum)のような一部の穀物タイプの中には、デンプン顆粒がほぼ完全にアミロペクチンからなる変種がある。乾燥物質で重量%として計算すると、これらのデンプン顆粒は95%以上、通常98%以上のアミロペクチンを含有している。これら穀物デンプン顆粒のアミロース分は5%未満、通常2%未満である。上記の穀物変種はワキシー

穀粒とも称されており、アミロペクチンデンプン顆粒はそこからワキシー穀粒として単離される。

【0012】

異なる穀物の状況とは対照的に、デンプン顆粒がほぼ排他的にアミロペクチンからなる根および塊茎変種は天然では知られていない。例えば、ポテト根茎から単離されたポテトデンプン顆粒は通常（乾燥物質wt%で）約20%アミロースおよび80%アミロペクチンを含有している。しかしながら、過去10年間にわたり、ポテト根茎で、（乾燥物質で）95wt%以上のアミロペクチンからなるデンプン顆粒を形成するポテト植物を、遺伝子修飾により栽培する努力が、成功裡に行われてきた。実質的にアミロペクチンのみを含んだポテト根茎を生産することは、実施可能とわかったのである。

【0013】

デンプン顆粒の形成に際しては、異なる酵素が触媒的に活性である。これら酵素の中では、顆粒結合デンプンシンターゼ（GBSS）がアミロースの形成に関与している。GBSS酵素の存在は、そのGBSS酵素についてコードする遺伝子の活性に依存している。これら特定遺伝子の発現の阻止または阻害で、GBSS酵素の生産が抑制または制限される。これら遺伝子の欠失は、ポテト植物物質の遺伝子修飾または劣性変異により行える。その例はポテトの無アミロース変異体（amf）であって、そのデンプンはGBSS遺伝子で劣性変異により実質的にアミロペクチンのみを含有している。この変異技術は、特にJ. H. M. Hovenkamp-Hermelink et al., "Isolation of amylose-free starch mutant of the potato (*Solanum tuberosum* L.)"（ポテト(*Solanum tuberosum* L.)の無アミロースデンプン変異体の単離), Theor. Appl. Gent., (1987), 75:217-221およびE. Jacobsen et al., "Introduction of an amylose-free (amf) mutant into breeding of cultivated potato, *Solanum tuberosum* L."（栽培ポテトの品種(*Solanum tuberosum* L.)中への無アミロース変異体（amf）の導入), Euphytica, (1991), 53:247-253で記載されている。

【0014】

ポテトでGBSS遺伝子の発現の阻止または阻害は、いわゆるアンチセンス阻

害を用いることでも可能である。ポテトのこの遺伝子修飾はR. G. F. Visser et al ., "Inhibition of the expression of the gene for granule-bound starch synthase in potato by antisense constructs" (アンチセンス構築物によるポテトでの顆粒結合デンプンシンターゼ遺伝子の発現の阻害), Mol. Gen. Genet., (1991), 225:289-296で記載されている。

【0015】

遺伝子修飾を用いることにより、デンプン顆粒がアミロースをほとんどまたは全く含有していない根および根茎、例えばポテト、ヤムまたはカッサバを栽培および耕作することが可能であるとわかった(南アフリカ特許97/4383)。ここで言及しているアミロペクチンポテトデンプンは、ポテト根茎から単離されて、乾燥物質ベースで少なくとも95wt%のアミロペクチン分を有したポテトデンプン顆粒である。

【0016】

生産可能性および性質に関して、一方ではアミロペクチンポテトデンプンと他方ではワキシー穀物デンプンとの間に有意の差異がある。これは、商業上格段に最も重要なワキシー穀物デンプンである、ワキシーメイズデンプンで特にあてはまる。ワキシーメイズデンプンの生産に適したワキシーメイズの栽培は、オランダ、ベルギー、イギリス、ドイツ、ポーランド、スウェーデンおよびデンマークのような寒冷または温和な気候を有する国々では商業的に実施不可能である。しかしながら、これら国々の気候はポテトの栽培には適している。カッサバから得られるタピオカデンプンは、例えば東南アジアおよび南アメリカの地方でみられるように、暑い気候を有する国々で生産しうる。

【0017】

根および根茎デンプン、例えばアミロペクチンポテトデンプンおよびアミロペクチンタピオカデンプンの組成および性質は、ワキシー穀物デンプンの場合と異なる。アミロペクチンポテトデンプンは、ワキシー穀物デンプンよりもかなり低い脂質およびタンパク質含有率を有している。脂質および／またはタンパク質のせいで、ワキシー穀物デンプン製品(天然および修飾)を用いたときに生じる、臭気および泡立ちに関する問題は、対応するアミロペクチンポテトデンプン製品

を用いたときに生じないか、またはかなり低い程度で生じるにすぎない。

【0018】

本発明によると、用いられるアミロペクチンデンプンは根または根茎デンプンである。脂質およびタンパク質の存在は疎水化反応に悪影響を与えて、副産物をもたらすことがわかり、そのため疎水性デンプンは十分な品質ではない。更に、アミロペクチン根または根茎デンプンをベースにした疎水性デンプンは、高度に好ましい疎水性挙動を示すことがわかった。

アミロペクチンポテトデンプンおよびアミロペクチンタピオカデンプンの使用は、特に有利な疎水性デンプンをもたらすことがわかった。

【0019】

好ましい態様では、上記のようなデンプンタイプの誘導体が用いられる。特に、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、カルボキシメチル化、カチオン化、分解、加水分解（できれば酵素的）、酸化またはそれらの組合せにより得られる誘導体が有用である。適切な誘導体の使用は、改善された反応性、安定性、溶解性、錯化性、酵素抵抗性および／または他の性質を有する疎水性デンプンをもたらす。特に、ヒドロキシプロピル化は得られる疎水性デンプンの安定性に有益な効果を有することがわかった。本発明によるプロセスで得られる生成物の安定性、溶解性、錯化性、酵素抵抗性および他の性質を改善するために、まず疎水化を行い、その後でヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、カルボキシメチル化、カチオン化、分解および／または酸化により適切な誘導体を製造することも可能である。MSと表示される、追加置換の量、即ちグルコース単位1モル当たりこのような置換基の平均モルとして規定されるモル置換は重要でなく、生成物について考えられる用途に応じて、望まれるどのような量であってもよい。

【0020】

本発明による疎水性デンプンを製造するために用いられるデンプンの分子量は、製造される疎水性デンプンの粘性およびレオロジー性をコントロールする上で重要なファクターである。好ましくは、デンプンの分子量は疎水化反応の前、最中または後で減少させる。分子量の減少は、酸化または分解、例えばデンプンと次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、オゾン、酸などとの反応により行える。好

ましい態様において、デンプンはまず分解または酸化されてから、疎水基が導入される。疎水性デンプンで考えられるある用途にとり望ましい酸化または分解の程度を調べることは、当業者の技術的範囲内に属する。

【0021】

本発明によるプロセスにおいて、疎水性置換基はエーテル、エステルまたはアミド基により上記の特定デンプンへ結合される。疎水基がエーテル結合でデンプンへ結合されるとき、疎水性試薬は、好ましくは反応部位としてハライド、ハロヒドリン、エポキシドまたはグリシジル基を有している。試薬のアルキル鎖は4～24炭素原子、好ましくは7～20炭素原子である。エーテル結合を付与する疎水性試薬の適切な例は、臭化セチル、臭化ラウリル、酸化ブチレン、エポキシド化大豆脂肪アルコール、エポキシド化亜麻仁脂肪アルコール、アリルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、デカングリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ラウリルフェニルグリシジルエーテル、ミリストイルグリシジルエーテル、セチルグリシジルエーテル、パルミチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、リノリルグリシジルエーテルおよびそれらの混合物である。本発明に従いデンプンと反応させるために用いられる他のエーテル化剤は、1-ブロモデカン、10-ブロモ-1-デカノールおよび1-ブロモデカンのような、少なくとも4つの炭素原子を有したアルキルハライドである。

【0022】

好ましい態様では、荷電疎水基が導入される。疎水性カチオン基は、デンプンと、四級アンモニウム基を有する試薬、例えば1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩またはグリシジルトリアルキルアンモニウム塩との反応により、エーテル結合を介して結合させることができる。この四級アンモニウム基のアルキル鎖は1～24炭素原子、好ましくは7～20炭素原子であり、四級アンモニウム基のアルキル鎖のうち少なくとも1つは4～24炭素原子からなる。好ましくは、他のアルキル鎖は7未満の炭素原子を有している。例えば、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルラウリルアンモニウム塩、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルミリストイルアンモニウム塩、1-ク

ロロ - 2 - ヒドロキシプロピルジメチルセチル、1 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルジメチルステアシル、グリシジルジメチル라우リルアンモニウム塩、グリシジルジメチルミリストイルアンモニウム塩、グリシジルジメチルセチルアンモニウム塩、グリシジルジメチルステアシルアンモニウム塩、ジアルキルアミノエチルハライドまたは上記の混合物が、疎水性カチオン化試薬として利用しうる。疎水性カチオン基は、クロロエチルジアルキルアミン塩酸塩のような三級アンモニウム基との反応により導入してもよい。この三級アンモニウム基のアルキル鎖は1～24炭素原子である。疎水性カチオン基を導入するための反応は、EP - A - 0189935で開示された操作と同様に行える。疎水性アニオン基は、例えばEP - A - 0689829で開示された操作と同様に、試薬として2 - クロロアミノジアルキル酸を利用して結合させることができる。

【0023】

疎水基がエステル結合を介してデンプンに結合されるときには、無水アルキルのような数種の試薬が利用できる。アルキル鎖は4～24炭素、好ましくは7～20炭素である。特に、無水オクタノイル酢酸、無水デカノイル酢酸、無水ラウロイル酢酸、無水ミリストイル酢酸のような混合無水物が適切な無水アルキルである。

【0024】

好ましい態様において、疎水性アニオン基もアミロペクチンデンプンへ結合させてよい。これは特定のデンプンと無水アルキルコハク酸または無水アルケニルコハク酸との反応により行われる。アルキル鎖は4～24炭素、好ましくは7～20炭素である。無水オクテニルコハク酸、無水ノニルコハク酸、無水デシルコハク酸、無水ドデセニルコハク酸が最もよく利用される。この態様による操作はUS - A - 5, 776, 476で開示された操作と同様に行える。

【0025】

アミド基によりカルボキシメチルアミロペクチンデンプンへ結合された疎水基の製造の場合、WO - A - 94/24169に記載されたような操作も同様に利用しうる。アミド基の導入に適した試薬の例には、8～30炭素原子の飽和または不飽和炭化水素基を有する脂肪アミンがある。分岐炭化水素基は除外されない

が、直鎖が好ましい。好ましくは、脂肪基は $C_{12} - C_{24}$ 脂肪アミンから派生している。特に好ましい結果は、脂肪アミンが n -ドデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、 n -オクタデシルアミン、ココアミン、獣脂アミン、水素付加 N -獣脂-1, 3-ジアミノプロパン、 N -水素付加獣脂-1, 3-ジアミノプロパンおよび N -オレイル-1, 3-ジアミノプロパンからなる群より選択されるならば得られる。このような脂肪アミンは、商品名ArmeenおよびDuomeen (AKZO Chemicals) で知られている。

【0026】

グルコース単位1モル当たり疎水性置換基の平均モル数として規定される、本発明によるプロセスで行われる疎水性置換の程度、即ちDSは、疎水化前におけるデンプン中他の置換基の存在、用いられる疎水性試薬のタイプおよび生成物で考えられる用途に応じて変わる。通常、DSはゼロより大きく、好ましくは0.0001~約0.4、更に好ましくは0.001~0.2、最も好ましくは0.002~0.1である。非常に小さなDSでも比較的大きな効果をもたらせることは驚きである。

【0027】

アミロペクチン根または根茎デンプンの疎水化は、半乾燥反応条件下、懸濁液（水または有機溶媒）中、水溶液（分散液）中で、またはアミロペクチンポテトデンプン顆粒の糊化中に行える。押出機において高い温度および圧力で疎水化を行うことも可能である。後者の態様によると、反応を連続的に行うことが可能である。反応が押出機で行われるときには、水分は好ましくは25%より少なくする。

【0028】

好ましくは、反応が懸濁液中で行われるときには、水が溶媒として用いられる。疎水性試薬が水に低い溶解性を有しているときには、水および適切な水混和性有機溶媒の組合せも用いてよい。適切な有機溶媒にはメタノール、エタノール、 i -プロパノール、 n -プロパノール、 t -ブタノール、 sec -ブタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよびアセトンがあるが、それらに限定されない。

【0029】

水溶液中での反応は、好ましくは、20wt%以上のデンプンまたはその誘導体および80wt%未満の溶媒からなる反応混合液を用いて行われる。更に好ましくは、反応混合液中のデンプン分は20～40wt%であり、溶媒分は好ましくは80～60wt%である。オートクレーブが、ドライヤー（ドラムドライヤー；スプレードライヤー）または押出機と共に、好ましくは反応容器として用いられる。反応は、その他の面では、類似反応についてよく知られた条件下で行われる。pHは好ましくは7～13である。

好ましくは、本発明によるプロセスは水酸化アルカリ金属または類似物質のような苛性触媒の存在下で行われる。具体的態様によると、苛性触媒は実際に試薬として存在するような量で用いられる。

【0030】

更に、本発明に従い疎水性デンプンを製造するための反応は、反応混合液中で1種以上の界面活性剤の存在により促進しうることがわかった。適切な界面活性剤は疎水性試薬と親水性デンプンとの接触を促せる能力により特徴づけられ、こうして反応（相間移動触媒作用）が生じうる。この態様によると、反応混合液が攪拌されながら、反応が行われることが好ましい。界面活性剤は上記いずれの反応系で利用してもよい。用いる界面活性剤にはノニオン系、アニオン系、カチオン系または両性系があるが、但し、単独でまたは組合せで、それらは反応系の他成分と適合して、それらが疎水性試薬と親水性デンプンとの接触を促せなければならない。適切な界面活性剤の例は、高級脂肪アルコールサルフェート、例えば8～18の炭素原子を有するアルコールのナトリウムまたはカリウムサルフェート、アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、例えばオクチルフェノキシポリエトキシエタノール、アルキルトリメチルアンモニウムハライドおよびアルキルトリブチルアンモニウムヒドロキシド、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよびセチルトリメチルアンモニウムブロミド、アルキル酸、例えばステアリン酸、長鎖アルコール、例えばラウリルまたはセチルアルコールのエチレンオキシド縮合物、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、およびその他多くである。好ましくは、界面活性剤は分岐アルキル鎖または複数のアルキル

鎖を有している。界面活性剤が用いられる量は、デンプンの乾燥物質ベースで0.1～10wt%である。

【0031】

前記のように、上記のようなプロセスにより得られる生成物が可逆性ゲルを形成するために用いることが、本発明の大きな利点の1つである。

上記のようなプロセスにより得られる疎水性デンプンは、製紙産業で、例えば表面サイジングまたはコーティングに、またはテキスタイル産業で、例えばテキスタイルワープ (warp) サイズとして用いられる。加えて、本生成物はパーソナルケア製品で、例えばオイル、香料、皮膚軟化剤などの保留用として；油中水型または水中油型エマルジョン、ローション、洗剤、クリーム、石鹸、クレンザー、日焼け止め剤、シャンプー、リンス、コンディショナー、ふけ防止助剤を含めたヘアおよびスキンケア組成物として用途を有している。更に、その生成物は、活性剤、例えば内服薬（制御放出）用のキャリア、分散剤、凝集剤中の流動コントロール剤、増粘剤、静電気防止柔軟剤または金属、ガラスなどのような様々な基材に対する局所活性剤として利用しうる。生成物は、更に、様々な食品、例えばヌードル、乳化剤、例えば飲料乳化剤、低脂肪製品、スプレッド、ソース、ドレッシング、バターおよびドライシーズニングミックスに用いてもよい。他の用途として、バイオプラスチック、水性塗料、接着剤、およびインクジェット記録シートで用いられるようなインクで、生成物の使用がある。

【0032】

本発明は下記の非制限例で明らかにされるであろう。

例

方法

ケン化によるアルキルコハク酸エステルの置換度の測定

置換度 (DS) は、グルコース単位1モル当たりにおけるエステルのモル量として規定される。アルキルコハク酸エステルの置換度は下記操作に従い測定する。

生成物約10g（乾燥物質）およびメタノール10mlを混合する。混合液を水50mlに注ぐ。懸濁液を攪拌し、50重量%エタノール中フェノールフタレ

イン溶液を数滴加える。懸濁液を0.1N NaOH水溶液で薄赤になるまで滴定する。次いで0.1N NaOH水溶液25.00mlを加える。混合液を40℃で24時間攪拌し、その後混合液を室温まで冷却して、0.1N HCl水溶液で無色になるまで滴定する。エステル置換生成物に加えて、非置換生成物をコントロールとして測定する。DSは下記式で計算する：

$$DS = (162 + 0.1 \times (25.00 - A)) / (B - (Y + 0.1 \times (25.00 - A)))$$

上記において

A = 生成物の0.1N HCl ml - コントロールの0.1N HCl ml

B = 生成物（乾燥物質）mg

Y = 置換基がオクテニルコハク酸エステルであるならば210

Y = 置換基がドデセニルコハク酸エステルまたはテトラプロペニルコハク酸無水物であるならば266

【0033】

ブラベンダー粘度

デンプンおよびデンプン誘導体の特徴づけるために、ブラベンダー粘度計を通常用いて粘度曲線を記録し、粘度をブラベンダー単位（BU）で表示する。

この場合に、加熱および冷却ステップは1.5℃/min、回転76rpm、トルク250cmgおよび濃度3%である。

懸濁液を室温から90℃へ加熱して、その温度で20分間保つ。その後、分散液を30℃に冷却する。

下記表では、90°で20分間後の粘度（BU₉₀₋₂₀）および30℃へ冷却後の粘度が示されている。

【0034】

ブルックフィールド粘度

脱塩水中デンプン2重量%の懸濁液を攪拌下90℃で20分間加熱する。得られた分散液を20℃に冷却して、ブルックフィールド粘度をブルックフィールドRVF粘度計（20rpm、スピンドル4）で測定する。

粘度測定後に、デンプン分散液をUltra-Turrax T50で1分間にわたり10,000rpmで攪拌する。

00rpmで剪断する。2時間後に、剪断後のブルックフィールド粘度を20℃で測定した。

【0035】

例1

デンプンのオクテニルコハク酸エステルの製造

水中デンプン5モルの懸濁液（乾燥物質39%）を調製した。懸濁液を25℃で攪拌し、pHを4.4wt%NaOH水溶液の添加で8.5に調整した。その懸濁液に、望ましいDSを得るために十分な量で無水オクテニルコハク酸をゆっくり加えた。添加中に、反応混合液のpHは8.5で一定に保った。

4時間の反応後に、反応混合液をpH5.0に中和した。次いで、粗製生成物をブフナー漏斗で濾過し、水5Lで洗浄し、メタノール2Lに懸濁した。この懸濁液を室温で1時間攪拌して、生成物をブフナー漏斗で再び濾過した。デンプンエステルを水5Lで洗浄し、室温で乾燥させた。

デンプンのタイプ（ポテトデンプン、アミロペクチンポテトデンプンまたはワキシーマイズデンプン）および置換度を変えた（DSmax0.02、0.03または0.04）。生成物のブラベンダー粘度を測定した。結果は表1で示されている。

【0036】

例2

デンプンのドデセニルコハク酸エステルまたはテトラプロペニルコハク酸エステルの製造

水中デンプン5モルの懸濁液（乾燥物質39%）を調製した。懸濁液を25℃で攪拌し、pHを4.4w/w%NaOH水溶液の添加で8.5に調整した。その懸濁液に、望ましいDSを得るために十分な量で無水アルキルコハク酸をゆっくり加えた。添加中に、反応混合液のpHは8.5で一定に保った。23時間の反応後に、反応混合液をpH5.0に中和した。次いで、粗製生成物をブフナー漏斗で濾過し、水5Lで洗浄し、メタノール2Lに懸濁した。この懸濁液を室温で1時間攪拌して、生成物をブフナー漏斗で再び濾過した。デンプンエステルを水5Lで洗浄し、室温で乾燥させた。

デンプンのタイプ（ポテトデンプン、アミロペクチンポテトデンプンまたはワキシーメイズデンプン）、試薬（無水ドデセニルコハク酸または無水テトラプロベニルコハク酸、0.05モル）。得られた生成物のブラベンダー粘度は表1で示されている。

【0037】

【表1】

表1 - 異なるデンプンタイプの異なるアルキルコハク酸エステルの
ブラベンダー粘度

デンプンのタイプ	アルキルコハク酸エステル	D S (mol/mol)	ブラベンダー粘度(BU)	
			20' 90	30°C
ポテト	オクテニルコハク酸	0.015	960	1690
	ドデセニルコハク酸	0.008	860	1550
アミロペクチン ポテト	なし	なし	700	960
	オクテニルコハク酸	0.013	2040	2370
		0.019	2380	2830
		0.023	2580	3000
	ドデセニルコハク酸	0.005	1400	3220
	テトラプロベニルコハク酸	0.016	2090	2720
ワキシーメイズ	オクテニルコハク酸	0.017	1320	1520
	ドデセニルコハク酸	0.005	290	560
	テトラプロベニルコハク酸	0.016	1210	1660

【0038】

例3

アミロペクチンポテトデンプンの調製により、ラウリルカチオン性デンプンエーテルでブラベンダー粘度を増加させた

水中デンプン2.5モルの懸濁液（乾燥物質39%）を調製した。懸濁液を35°Cで攪拌した。その懸濁液に、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルラウリルアンモニウムクロリドXモルを加えた。次いでNaOH（X+0.12

5) モルを4. 4w/w%NaOH水溶液として1時間かけて加えた。

24時間の反応後に、反応混合液を塩酸でpH5.0に中和し、水2.5Lで洗浄し、室温で乾燥させた。

デンプンのタイプ（ポテトデンプン、アミロペクチンポテトデンプンまたはワキシメイズデンプン）および置換度（DS）を変えた。生成物のブルックフィールド粘度を前記のように測定した。結果は表2でまとめられている。

表からわかるように、高剪断前および後における疎水性アミロペクチンデンプンの溶液のブルックフィールド粘度は、ポテトおよびワキシメイズデンプンをベースにした誘導体の粘度と比較してかなり高い。疎水性アミロペクチンポテトデンプン誘導体は高剪断処理に対してさほど感受的でないことに注目される。

【0039】

【表2】

表2 - 異なるタイプのデンプンのラウリルカチオン性エーテルの（高剪断前および後における）ブルックフィールド粘度

デンプンのタイプ	DS (mol/mol)	ブルックフィールド粘度(mPa.s)	
		剪断前	剪断後
ポテト	0.04	5650	745
アミロペクチンポテト	0.04	14800	2080
	0.06	14400	3290
ワキシメイズ	0.06	4200	255

【0040】

例4

デンプンのヒドロキシアルキルエーテルの製造

デンプン2.5モルおよびNaOH5gの混合物をイソプロピルアルコール500mlに懸濁した。その懸濁液に脱塩水500mlを加えて、反応混合液を70℃に加熱した。その混合液にグリシジルラウリルエーテル250mmolを加えた。

。

4日間攪拌した後、反応混合液を室温まで冷却し、6N HClで中和し、ブ

フナー漏斗で濾過し、水2.5 Lおよびエタノール0.5 Lで連続洗浄して、室温で乾燥させた。

反応中に一部のサンプルを取出して、エポキシド分を調べた。この含有率は次の操作に従い測定した。

反応懸濁液の総重量を測定した。懸濁液のサンプル5.00 gを取出した。このサンプルをG4フィルターで濾過し、水50 mlおよびエタノール50 mlで連続洗浄した。濾液をエルレンマイヤーに入れた。溶液の温度を75℃に上げ、チモールブルー水溶液（0.04重量%）を数滴を加えた。色が黄変するまで、混合液をHClで滴定し、その後水中チオ硫酸ナトリウム溶液（30重量%）25.0 mlを加えた。30分間後に、青色溶液が黄変するまで、上昇したpHを0.1 N HCl溶液で滴定した。エポキシド分および反応の収率を下記式に従い計算した：

$$\bullet \text{エポキシド分 (mmol)} = (0.1 \text{ N HCl ml}) \times 0.1 \times A$$

上記において $A = (\text{懸濁液の総重量}) / 5.00$

$$\bullet \text{収率 (\%)} = (\text{エポキシド分}) / 250 \times 100\%$$

【表3】

表3 - 収率

反応後日数	収率
0	87%
2	47%
4	23%

【0041】

例5

ヒドロキシプロピルデンプンのヒドロキシアルキルエーテルの製造

80℃で攪拌された水1.7 L中ヒドロキシプロピル化アミロペクチンポテトデンプン（DS_{max}=3.0）7.5モルのアルカリ溶液（pH>12）にグリシジルラウリルエーテル375 mmolを加えた。反応液を80℃で更に4.5時間攪拌して、室温に戻した。

反応中に、一部のサンプルを取出して、例4で示されたようにエポキシド分を調べた。反応混合液20gを水80mlに溶解して、エタノール50mlを加えた。混合液を75℃に加熱した。エポキシド分および反応の収率を例4で記載された操作に従い調べた。

【表4】

表4 - 収率

反応後時間	収率
1/2	87%
2	68%
4 1/2	46%

【0042】

例6接着性能

疎水化アミロペクチンポテトデンプンの接着性能を非疎水化アミロペクチンポテトデンプンと比較して調べた。試験物質として、次亜塩素酸酸化アミロペクチンポテトデンプンのオクテニルコハク酸エステルを用いた。これらのオクテニルコハク酸エステル (DS_{max}=0.02) は、例1で記載された操作に従い、次亜塩素酸酸化アミロペクチンポテトデンプンから製造した。

【0043】

●接着組成物の製造

アミロペクチンポテトデンプンのオクテニルコハク酸エステルを室温で脱塩水とよく混合した。粉化デンプン誘導体を連続的に攪拌しながら水に注ぎ（デンプン：水の適用質量比＝1：4）、固形分約20%の溶液を得た。紙基材とポリエチレンコート（疎水性）紙基材との間に適用したときに、調製された接着剤を実用接着性について評価した。

【0044】

●被着体

クラフト；85 g/m²。寸法250×30mmのストリップに裁断する。

PEコートクラフト； 90 g/m^2 。 70 g/m^2 のクラフト層上に 20 g/m^2 のPE層。PE表面の表面張力はコロナ処理で約 40 mN/m に調整する（コロナ処理の説明については、例えばD. Briggs and C. R. Kendall, "Chemical Basis of Adhesion to Eletrical Discharge Treated Polyethylene"（放電処理ポリエチレンへの接着の化学的基礎）, Polymer 20, 1053-1054(1979)またはR. Kruger and H. Potente "Corona-Discharge Treatment of Polypropylene Films - Effects of Process Parameters"（ポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理 - プロセスパラメーターの効果）, J. Adhesion, 11, 113-124(1980)参照）。寸法 $250 \times 40\text{ mm}$ のストリップに裁断する。

【0045】

●乾燥固形分

接着組成物の濃度は屈折計（Atago AX-1000； 20°C ）で調べ、ブリックス値として表示する。

●粘度

接着組成物の粘度は粘度計で調べる（ブルックフィールドRVF； 20 rpm 、5回転後に読取る）。

【0046】

●実用接着性

実用接着性は、万能試験機（Zwick 1446；ロードセル 100 N ）を用いて、T形剥離試験で調べる。試験は $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ で相対湿度 $50\% \pm 2\%$ を維持しうるコンディショニングルームで行う。被着体を同条件下で貯蔵する。接着組成物は製造時から16～24時間で試験する。接着組成物の薄い皮膜（ $60\text{ }\mu\text{m}$ ）をワイヤ巻取ロットによりクラフトストリップ（シーブ側）で適用する。直ちに糊付け紙を他の被着体のPEコート側に貼り付け、2枚のプレート間で押し付けて、1分間にわたり 5 kg で圧迫する。残りの接着箇所は検体グリップ間にはさみつけて、5、10、15、20、25、30、45、60分間の異なる間隔で引き離す。試験路は 500 mm の長さを有し、速度は 400 mm/min に設定する。実用接着性はT形剥離試験で観察される抵抗力で表示する。繊維引裂は 2500 mN/m の抵抗力で明らかに観察される。このレベルは異なる接着組成物間で硬化時間

から見分けるための任意値として用いる。

【0047】

●性能

粘度および実用接着性に関する接着組成物の性能は表5でまとめられている。

【表5】

表5 - 次亜塩素酸酸化アミロペクチンポテトデンプンのオクテニルコハク酸

エステル粘度および硬化時間

D S m a x	濃 度 (Brix%)	粘 度 (mPa.s)	2500mN/mmでの硬化時間 (min)
0.00	21.0	860	47
0.02	20.6	1100	23

結果から、アミロペクチンデンプンが疎水化されたときに、硬化時間の減少、ひいては改善された接着性が得られる、と結論づけできる。

【0048】

例7

乳化性

水中油型 (O/W) のエマルジョンを調製した。

生成物を例1および3で記載されたように製造した。これらの生成物を懸濁物としてドラム乾燥させて、それらを冷水可溶性にした。これら生成物の溶液を脱塩水中2重量%の濃度で調製した。攪拌溶液180gにパラフィン油 (Merck p. a.) 20gを加えた。攪拌を1分間続け、その後エマルジョンをUltra Turrax T 25高剪断ミキサーで2分間ホモゲナイズした。エマルジョンを40℃で一夜放置させた。結果は表6でまとめられている。

【0049】

【表6】

表6 - 疎水化デンプンの乳化性

デンプンタイプ	置 換 基	DS _{max}	24時間後の エマルジョン安定性
アミロペクチン	なし	なし	遊離油、不安定
ポテト	オクテニルコハク酸エステル	0.03	安定
	ヒドロキシプロピルジメチル- アンモニウムラウリルエーテル	0.08	安定
	ヒドロキシプロピルジメチル- アンモニウムラウリルエーテル	0.08	クリーミング、不安定

表から、疎水性アミロペクチンポテトデンプン誘導体のみが安定なエマルジョンを形成することがわかる。

【0050】

例8

塩化ナトリウムの添加結果として疎水性修飾アミロペクチンポテトデンプンの増粘化挙動

アミロペクチンポテトデンプンのヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテル (DS_{max} 0.125) を、例3で記載されたように、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから懸濁液中で製造する。39wt%懸濁液をドラム乾燥させた。アミロペクチンポテトデンプンの混合ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリルおよびヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテルを、例3で記載されたように、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリルクロリド (DS_{max} 0.04) および3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (DS_{max} 0.06) からワンポット懸濁反応で製造する。誘導体の39wt%懸濁液をドラム乾燥させた。ヒドロキシプロピル、ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリル二重エーテルを、例3で記載されたように、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリルクロリド (DS_{max} 0.08) から懸濁液中でアミロペクチンポテトデンプンの反応により最初に製造する。次いで、

オートクレープ内で溶液中プロピレンオキシド (DSmax 0.5) と反応を行って、公知操作に従い誘導体をヒドロキシプロピル化した。生成物をドラム乾燥させた。

これら生成物の溶液を脱塩水中10重量%の濃度で調製した。これらの溶液に塩化ナトリウムを十分な濃度で加えた。塩の添加後に溶液を30分間攪拌してから、ブルックフィールド粘度を測定した。結果は表7でまとめられている。

【0051】

【表7】

表7 - 塩化ナトリウムの存在下における疎水化アミロペクチンポテトデンプンの粘度

置 換 基	DSmax	NaCl (重量%)	粘度 (mPa.s)
なし	なし	0.0	2120
		1.0	2000
		5.0	2025
		10	2100
ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテル	0.125	0.0	1100
		5.0	975
		10	1025
ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリルエーテル およびヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテル	0.04 および 0.06	0.0	16800
		1.0	28000
		5.0	30000
		10	53000
ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムラウリルエーテル およびヒドロキシプロピルエーテル	0.08 および 0.5	0.0	47000
		1.0	122600
		5.0	100600
		10	84000

結果から、疎水性アミロペクチンポテトデンプンは塩化ナトリウムの添加により粘度の上昇を示すと結論づけられる。このように、疎水性デンプンは会合挙動を示している。

【0052】

例 9ヌードルシーズニングペースト

ヌードルシーズニングペーストサンプルを表8で示されたようなレシピに従い製造した。双方ともDSmax 0.03のポテトおよびアミロペクチンポテトデンプンのオクテニルコハク酸エステルを例1で記載されたような操作に従い製造した。

表8からわかるように、アミロペクチンポテトデンプンのオクテニルコハク酸エステルの疎水性相互作用は、ポテトデンプンの同誘導体の相互作用よりも高い。このことから、そのレシピでは、アミロペクチンポテトデンプン誘導体の使用量をかなり減らせる。

【0053】

【表8】

表8 - ヌードルシーズニングペーストのレシピの安定性

	コントロール	ポテトデンプンの オクテニル コハク酸エステル	アミロペクチンポテト デンプンのオクテニル コハク酸エステル
レシピ(重量%)			
デンプン	なし	4.8%	3.5%
水	9.2%	8.7%	8.8%
醤油	9.2%	8.7%	8.8%
スパイス	31.2%	29.8%	30.2%
オイル	50.4%	48.9%	48.7%
ペースト安定性	油分離	安定	安定

【0054】

例 10疎水性デンプンによるデンプン溶液の増粘化

カチオン性アミロペクチンポテトデンプン誘導体（ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド；DS=0.027）を脱塩水に1.0重量%で溶解

した。この溶液を、例3に従い製造されたラウリルカチオン性デンプンエーテル (DS=0.088) の1.0重量%溶液と混合した。

混合溶液(1.0重量%)を90℃に加熱して、室温まで冷却した。ブルックフィールド粘度は表9でまとめられている。

【0055】

【表9】

表9 - 疎水性デンプンおよびカチオン性デンプンの混合物のブルック
フィールド粘度 (スピンドルHelipath)

ラウリルカチオン性デンプン のフラクション (%)	カチオン性デンプン のフラクション (%)	ブルックフィールド 粘度(mPa.s)
0.0	100.0	<100
25.0	75.0	10600
50.0	50.0	10400
75.0	25.0	4000
100.0	0.0	200

表9からわかるように、デンプン(誘導体)の溶液が疎水化アミロペクチンポ
テトデンプンの溶液と混合されたときに、粘度の顕著な増加がみられる。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月27日(2000. 9. 27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも95wt%のアミロペクチンを含む根または塊茎デンプンまたはその誘導体の、炭素原子7～24のアルキル鎖を有している疎水性試薬でのエーテル化、エステル化またはアミド化からなる、疎水性デンプンの製造方法。

【請求項2】

デンプンが、デンプンの乾燥物質ベースで少なくとも98wt%のアミロペクチンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

デンプンがアミロペクチンポテトデンプンまたはアミロペクチンタピオカデンプンである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

デンプンの誘導体が、ヒドロキシアルキル化、カルボキシメチル化、カチオン化、部分的分解、酸化またはそれらの組合せにより得られる、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

ハライド、ハロヒドリン、エポキシド、グリシジル、カルボン酸または四級アンモニウム基を有する疎水性試薬を用いたエーテル化からなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

無水物基を有する疎水性試薬を用いたエステル化からなる、請求項1～5のい

ずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

アミン基を有する疎水性試薬を用いたカルボキシメチル化デンプンのアミド化からなる、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

エーテル化、エステル化またはアミド化が界面活性剤の存在下で行われる、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載された方法で得られる疎水性デンプン。

【請求項 10】

水中に分散された、請求項 9 に記載された疎水性デンプンからなる、可逆性ゲル。

【請求項 11】

レオロジー調節剤としての、請求項 9 に記載された疎水性デンプンの使用。

【請求項 12】

レオロジー調節剤が、食品、テキスタイルまたは製紙産業、パーソナルケア製品、バイオプラスチック、水性塗料、接着剤またはインクに用いられる、請求項 11 に記載の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/NL 00/00018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08B35/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 824 161 A (SÜDZUCKER AG) 18 February 1998 (1998-02-18) page 7, line 30-34; claims 1,5,6,15,46; example 3	1-5,9, 11,12
A	EP 0 799 837 A (COÖPERATIEVE VERKOOP- EN PRODUCTIEVERENIGING VAN AARDAPPELMEEL ...) 8 October 1997 (1997-10-08) page 3, line 9-48; claims 1-3,12; examples 1-5	1-12
A	EP 0 761 691 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT) 12 March 1997 (1997-03-12) page 4, line 3-8; claims 1,2,5; examples I,II	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2000		Date of mailing of the international search report 22/03/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-8040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 00/00018

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0824161 A	18-02-1998	AT 403705 B	25-05-1998
		AT 404606 B	25-01-1999
		AT 144496 A	15-09-1997
		AT 27097 A	15-05-1998
EP 0799837 A	08-10-1997	NL 1002782 C	09-10-1997
EP 0761691 A	12-03-1997	US 5672699 A	30-09-1997
		AU 710985 B	07-10-1999
		AU 5223796 A	13-03-1997
		CA 2185035 A	07-03-1997
		JP 9110902 A	28-04-1997

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 B	31/04	C 0 8 B	31/08
	31/08		31/12
	31/12		35/02
	35/02		35/04
	35/04	A 2 3 L	1/195
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	ピーター、ライクル、ブワルダ オランダ国 9718 エムジェイ、グロニンゲン、モンドリアンストラート、32		
(72) 発明者	ロナルド、ピーター、ウィルヘルムス、ケセルマンス オランダ国 9468 エイチケイ、アネン、クロムカンペン、11		
(72) 発明者	アウグスティヌス、アルノルドゥス、マリ ア、マース オランダ国 9753 ビーエックス、ハ レン、デ、リー、7		
(72) 発明者	ハイルケ、ホーツ、シモニデス オランダ国 9731 エイチジェイ、グロ ンゲン、ロゼマリーンストラート、29		
F ターム (参考)	4B025 LB25 LD03 LG28 LK02 LP18 4B047 LB09 LG27 LP16 4C090 AA05 BA14 BA18 BC10 BD04 BD06 BD36 CA35 CA36 CA38 DA27 DA28 DA31 4D077 AA02 AA03 AA05 AB05 AB06 AB08 AB20 AC01 DC02Z DC08Z DC26Z DC42Z DC73Z DD65Y DE02Y DE07Y DE09Y DE24Y		